

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-183035

(43)Date of publication of application : 21.07.1995

(51)Int.Cl. H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/10

(21)Application number : 06-062635

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1994

(72)Inventor : AOYAMA HIROKO
UCHIDA MAKOTO
EDA NOBUO
OGAWA MASAHIKO

(30)Priority

Priority number : 05195730
05282278

Priority date : 06.08.1993
11.11.1993

Priority country : JP
JP

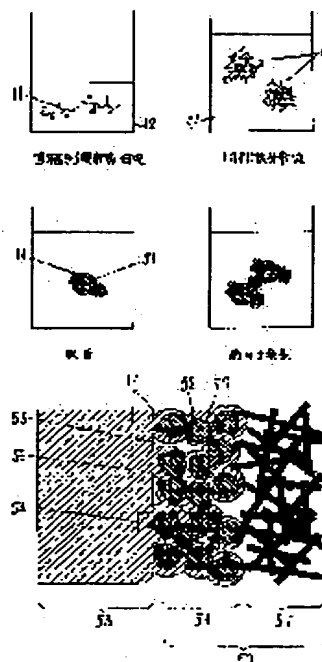
(54) SOLID POLYELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To contact a solid polyelectrolyte with a catalyst at sufficiently high probabilities to increase reaction areas within electrodes by forming the electrodes by use of a paste of a solid polyelectrolyte film obtained by addition of predetermined carbon particles that support the catalyst to a predetermined colloidal dispersion.

CONSTITUTION: An alcohol solution 12 containing a solid polyelectrolyte 11 is mixed and stirred with an organic solvent 21 to form a colloidal dispersion of electrolyte 11. In the dispersion, fine carbon particles 53 are formed by bonding the electrolyte 11 to the surface of each of catalyst-supporting fine carbon particles 31 that support a catalyst with fluororesin added thereto without covering the catalyst in excess. When the particles 31 are collided against one another by ultrasonic dispersion, the adsorbent electrolyte 11 is bonded to the other particles 53, causing bridged agglomeration and forming a paste.

The paste is applied to a gas diffusion layer 57 to form an electrolyte 50, and then the solid polyelectrolyte contacts the catalyst at sufficiently high probabilities and so reaction areas inside the electrodes increase, providing a solid polyelectrolyte fuel cell that exhibits high performance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9444-4K	
	4/86	B		
	4/88	K		
	8/10	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-62635	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成6年(1994)3月31日	(72) 発明者	青山 裕子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-195730	(72) 発明者	内田 誠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)8月6日	(72) 発明者	江田 信夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小鍛冶 明
(31) 優先権主張番号	特願平5-282278		
(32) 優先日	平5(1993)11月11日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

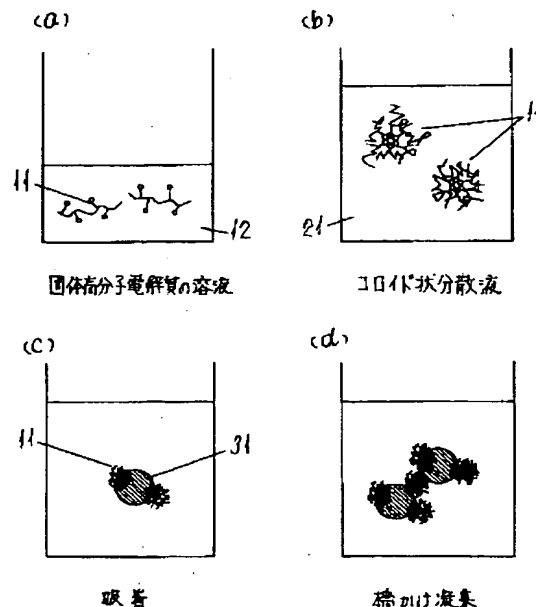
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 固体高分子電解質と触媒を均質に分散附着させることによって電極の反応面積を増大させ、さらに触媒を過多に被覆しないようフッ素樹脂を添加することによってガス供給路を形成させて高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池とその製造方法を提供する。

【構成】 固体高分子電解質膜とこの膜の少なくとも片面に配した電極とを備え、分子内に水酸基以外の極性基を有しかつ極性基に結合する炭素鎖の炭素数が1～8である有機溶媒あるいは誘電率が3～10の有機溶媒を用いて調整した固体高分子電解質のコロイド状分散液と、貴金属触媒と炭素微粉末とを混合し、この混合分散液をガス拡散層の片面上に塗布して電極とした。

11…固体高分子電解質
12…アセーレ
21…有機溶媒
31…触媒担持炭素粉末



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記 2 つの電極のうち少なくとも一方の電極は、ガス拡散層とその片面に塗布した、少なくとも固体高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属触媒と炭素粉末との混合物からなる固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 水酸基以外の極性基をもちかつこの極性基に結合する炭素鎖の炭素数が 1～8 である有機溶媒と、固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合して生成したコロイド状分散液、

上記コロイド状分散液と、貴金属触媒を担持した炭素粉末とを混合して調整した混合液、

この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなる固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 3】 混合液は、固体高分子電解質のコロイド状分散液と、貴金属触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂によって撥水处理された炭素粉末とを混合して調整されたものからなる請求項 2 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 撥水处理された炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末に対して重量比で 10～50% 加えられ、かつ撥水处理のためのフッ素樹脂を重量比で総量の 25～70% 有している請求項 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 5】 有機溶媒は、分子内にエステル基を有しかつ炭素数 1～7 の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項 2 あるいは 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 有機溶媒は、分子内にエーテル基を有しかつ炭素数 3～5 の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項 2 あるいは 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 7】 有機溶媒は、分子内にカルボニル基を有しかつ炭素数 4～8 の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項 2 あるいは 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 8】 有機溶媒は、分子内にアミノ基を有しかつ炭素数 1～5 の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項 2 あるいは 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 9】 有機溶媒は、分子内にカルボキシル基を有しかつ炭素数 1～6 の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項 2 あるいは 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 10】 誘電率 3～10 の単独かあるいはその混合物である有機溶媒と、固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合して生成したコロイド状分散液、

上記コロイド状分散液と、貴金属触媒を担持した炭素粉末とを混合して調整した混合液、

この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、

作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなる固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 11】 混合液は、固体高分子電解質のコロイド状分散液と、貴金属触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂によって撥水处理された炭素粉末とを混合して調整されたものからなる請求項 10 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 12】 撥水处理された炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末に対して重量比で 10～50% 加えられ、かつ撥水处理のためのフッ素樹脂を重量比で総量の 25～70% 有している請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 13】 請求項 10 記載の製造方法によって作成した電極を、正極または負極の少なくともどちらか一方に用いたことを特徴とする固体高分子電解質膜と電極との接合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールまたは化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、さらに詳しくは固体高分子型燃料電池と固体高分子電解質膜と電極の接合体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池の放電性能を左右する最も重要な因子の 1 つは、固体高分子電解質膜と電極との界面での、反応ガスの供給路となる細孔と含水によりプロトン導電性を持った固体高分子電解質と電子導電体の電極材料とが形成する三相界面における反応面積の広さである。

【0003】 これまでこの三相界面を増大させるために、電極材料と固体高分子電解質とを混合分散させた層を、膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭 62-61118 号公報、特公昭 62-61119 号公報では、固体高分子電解質の溶液と触媒化合物の混合物を固体高分子膜上に塗着し、電極材料とホットプレスした後触媒化合物を還元する方法、もしくは還元後塗着し、ホットプレスを行う方法を用いていた。

【0004】 特公平 2-48632 号公報では、多孔質電極を成型後、電極上にイオン交換膜樹脂の溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法を用いていた。また、特開平 3-184266 号公報では、高分子樹脂表面に固体高分子電解質を被覆した粉末

3

を、特開平3-295172号公報では固体高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法をそれぞれ用いている。特開平5-36418号公報では、固体高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法を開示している。

【0005】以上の特許はすべて固体高分子電解質の溶液にはアルコール類の溶媒を用いている。さらに米国特許5,211,984号明細書では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のインク状分散液を作成し、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）製フィルム上に成型した後固体高分子電解質膜表面に転写する方法、もしくは固体高分子電解質膜の交換基をNa型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布して125℃以上で加熱乾燥し、交換基を再度H型に置換する方法が報告されている。

【0006】また固体高分子型燃料電池の特徴である高出力密度を実現するには、電極触媒層に反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要となる。そこでフッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。

【0007】例えば特開平5-36418号公報ではPTFE粉末と触媒を担持した炭素粉末とを固体高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製している。また、特開平4-264367号公報では触媒を担持した炭素粉末とPTFEのコロイド液との混合液を用いて電極を作製している。

【0008】さらにJ. Electroanal. Chem. 197(1986)の195頁では、PTFEにより撥水処理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを混合して、酸性電解液用のガス拡散電極を作製している。一方、米国特許5,211,984号明細書では、上記のような撥水材を用いずに固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記特許等に記載されている従来の方法では、固体高分子電解質と触媒との接触度合いが不十分な状態であるために、電極とイオン交換膜との界面に十分な反応面積が確保できないという欠点を有していた。

【0010】また、アルコール類の溶媒を用いた分散液を多孔質基板上に塗布した場合、または上記のインク状分散液を多孔質基板上に塗布した場合は、基板内部に分散液が侵入もしくは透過してしまうため、基板表面部分に直接に成型することができず、転写などの複雑な加工技術を必要とした。

【0011】さらに上記に記載の膜表面にインク状分散液を直接塗布する方法では、膜の交換基を何度も置換する複雑な製造技術を必要とした。

4

【0012】また上記のフッ素樹脂の添加方法では、フッ素樹脂によって触媒粒子が過剰に被覆されて反応面積が減少し、分極特性が低下するという欠点を有していた。一方上記のJ. Electroanal. Chem. 197(1986)195頁のようにPTFEによって撥水処理した炭素粉末を用いると、PTFEによる触媒粒子の被覆は抑制できるが、固体高分子電解質を用いた場合の撥水処理した炭素粉末の添加の有無やその添加率による効果の検討が行われていなかった。また触媒を担持した炭素粉末と固体高分子電解質のみで電極を作製すると、生成水によるフラジリングによって高電流密度での電池電圧が低くなるか、あるいは不安定となるという欠点を有していた。

【0013】本発明は上記従来の課題を解決するもので、固体高分子電解質と触媒を十分な確率で接触させることによって電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池と、その製造方法および固体高分子電解質膜と電極の接合体を実現するための簡便な方法を提供することを主たる目的とする。

【0014】またフッ素樹脂を添加して触媒を過剰に被覆することなくガスチャネルを形成し、電極のガス透過能を高め、高電流密度域でより高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池とその製造方法を提供することを第2の目的とする。

【0015】本発明の他の目的は、以下の説明および実施例で明らかにする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は固体高分子電解質膜と、その少なくとも片面に配した電極とを備え、電極は少なくとも貴金属触媒と炭素粉末と固体高分子電解質を含有し、これは固体高分子電解質のコロイド状分散液を作成した後、上記コロイド状分散液に貴金属触媒と炭素粉末好ましくは微粉末を混合した混合液をガス拡散層上に塗布したことを特徴とする固体高分子型燃料電池およびその製造方法を主題とするものである。

【0017】また、上記コロイド状分散液を作成するために、分子内に水酸基以外の極性基を有しかつ極性基に結合する炭素鎖の炭素数が1～8である有機溶媒と固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合する方法を選定し、さらに上記の有機溶媒として、例えば分子内にエステル基を有し、かつ炭素数1～7の炭素鎖を有する単独溶媒かあるいはその混合物を用いるものである。さらにまた、誘電率が3～10の単独かあるいはその混合物である有機溶媒を用いたものである。

【0018】さらにフッ素樹脂の添加率が、重量比で25～70%である撥水処理した炭素微粉末を、貴金属触媒を担持した炭素微粉末の炭素重量に対して総量の10～50重量%添加し、これを固体高分子電解質のコロイド状分散液に添加・混合してガス拡散層上に塗布し、電

極を成型一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供するものである。

【0019】

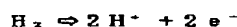
【作用】以上のような製造方法によって、図2に示すように電極50の触媒層51の内部で、触媒の微粒子52と炭素微粉末53と固体高分子電解質11とを、相互に均一に密着した状態で分散させることが可能になった。

【0020】このような触媒層51の構成によって、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素粉末53相互の空孔が形成するガスチャネル55と、含水した固体高分子電解質11が形成するプロトンチャネル56と、炭素微粉末相互が接続して形成する電子チャネル54の3つのチャネルが、同じ触媒層内部の極めて近傍に効率よく形成できる。図中58は、固体高分子電解質膜である。

【0021】従って、水素極では、

【0022】

【化1】



【0023】に示す反応により、また、酸素極では、

【0024】

【化2】



【0025】に示す反応により、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達が同時にかつスムーズに広範囲で行われるようになるため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0026】また、図3に示すように触媒層51にさらにフッ素樹脂59で撥水处理した炭素微粉末を添加することによって、触媒粒子52を過多に被覆することなくガスチャネル55を形成でき、高電流密度域でより高い分極特性を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0028】（実施例1）本発明における第1の工程と第2の工程を示した図1、および全ての製造工程のパターンを示した図6を用いて、本発明の製造方法を説明する。

【0029】まず、第1の工程では、図1(a)に示す固体高分子電解質11を含むアルコール溶液12と有機溶媒21とを混合・攪拌することによって図1(b)に示す固体高分子電解質11のコロイド状分散液を生成する。第2の工程において、このコロイド状分散液に、触媒を担持した炭素粉末31を添加すると、図1(c)に示すように固体高分子電解質11が触媒を担持した炭素微粉末31の表面に吸着する。有機溶媒の量と分子鎖の違いにより固体高分子電解質11の凝集の大きさは変化

し、吸着の均一性を制御できる。この固体高分子電解質11を吸着した触媒を担持した炭素微粉末31同士を超音波分散などを用いて衝突させると、吸着高分子がほかの炭素微粉末53にも吸着し、図1(d)のように橋かけ凝集を生じて分散液がコロイド、詳しくはペースト状になる。

【0030】図6に示した第3の工程では、このペーストをガス拡散層57上に塗布して成型する。第2の工程での橋かけ凝集によりガス拡散層57内部への触媒を担持した炭素微粉末31の侵入が防止され、溶媒のみがろ過分離されて、ガス拡散層57の表面への触媒層51の形成が可能となる。第4の工程では、固体高分子電解質膜58に電極50をホットプレスすることにより電池が作製される。その概略図を図2に示している。

【0031】上記の第1の工程では、エステル類の有機溶媒としてn-酢酸ブチル($CH_3COOCH_2(CH_2)_3CH_3$)と固体高分子電解質として米国アルドリッチ・ケミカル社製の商品名“5%NaFion溶液”を用いた。NaFion高分子1gに対してn-酢酸ブチル60gを混合することによって、白色のコロイド状分散液が生じた。

【0032】第2の工程において、上記のコロイド状分散液に白金触媒を10~25重量%担持させた炭素微粉末50gを添加すると、分散していた固体高分子電解質が触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着し、上澄み液は透明に変化した。この固体高分子電解質の吸着した炭素粉末同士を超音波分散器を用いて衝突させると、吸着高分子がほかの炭素粉末にも吸着して橋かけ凝集を生じ、分散液がペースト状になった。

【0033】第3の工程で、このペーストを重量比で予め20~60%のフッ素樹脂を添加した(株)東レ製のカーボンペーパー基板上に塗着した。第2の工程での橋かけ凝集がカーボンペーパー内部への触媒微粒子の侵入を防ぎ、溶媒のみが分離ろ過されて、基板表面に触媒層の成型が可能となった。第4の工程で米国デュポン社製の商品名NaFion膜の両面に上記電極を120~200℃の温度、5~100kg/cm²の圧力を加えてホットプレスし、電池Aを作製した。

【0034】この実施例1ではエステル類の有機溶媒としてn-酢酸ブチルを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数8以上のエステル溶媒、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じた。沈殿すると第2工程での炭素粉末への吸着の均一性が低下するため固体高分子電解質の分散が悪くなり、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0035】（実施例2）上記の第1の工程において、エーテル類の有機溶媒としてテトラヒドロフラン(C_4H_8O)を用いた他は、全く実施例1と同様の工程と

し、電池Bを作製した。

【0036】この実施例2ではエーテル類の有機溶媒としてテトラヒドロフランを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数2以下のエーテル溶媒、例えばジエチルエーテルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイド状分散液は生成しなかった。また、極性基に結合する炭素鎖の炭素数6以上のエーテル溶媒、例えばジヘキシルエーテルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0037】（実施例3）上記の第1の工程において、ケトン類の有機溶媒としてメチルアミルケトン（ $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ）を用いた他は、全く実施例1と同様の工程とし、電池Cを作製した。

【0038】この実施例3ではケトン類の有機溶媒としてメチルアミルケトンを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数3以下のケトン溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイド状分散液は生成しなかった。

【0039】また、極性基に結合する炭素鎖の炭素数9以上のケトン溶媒、例えばメチルー n -ノニルケトンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0040】（実施例4）上記の第1の工程において、アミン類の有機溶媒として n -ブチルアミン（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ）を用いた他は、全く実施例1と同様の工程とし、電池Dを作製した。

【0041】この実施例4ではアミン類の有機溶媒として n -ブチルアミンを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数6以上のアミン溶媒、例えばシクロヘキシルアミンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0042】（実施例5）上記の第1の工程において、カルボン酸類の有機溶媒として n -酪酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ）を用いた他は、全く実施例1と同様の工程とし、電池Eを作製した。

【0043】この実施例5ではカルボン酸類の有機溶媒として n -酪酸を用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数7以上のカルボン酸溶媒、例えばオクタン酸に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0044】他の有機溶媒としてアルコール類およびグリコール類、例えばイソプロピルアルコール、エチレングリコール、デシルアルコールを用いたが、これらすべての溶媒はコロイド状分散液を生成せず、本発明のような効果が得られなかった。

【0045】また、極性基を持たない有機溶媒、例えばヘキサン、トルエン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、ナフサ、ケロシン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、固体高分子電解質の分散が悪く電池の分極特性はほとんど取り出せなかった。

【0046】（実施例6）上記の第1の工程において、実施例1で用いた誘電率5.01の有機溶媒として n -酢酸ブチル（ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ）、実施例2で用いた誘電率7.58の有機溶媒としてテトラヒドロフラン（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ）、実施例3で用いた誘電率9.77の有機溶媒としてメチルアミルケトン（ $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ）と共に誘電率3.44の有機溶媒としてプロピオン酸（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ）を用い、それ以外は全く実施例1と同様の工程とし、電池A、B、Cとともに電池Fを作製した。

【0047】上記実施例では誘電率3~10の有機溶媒を用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、誘電率10以上の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ10.34、37.7、42.5の n -オクタノール、エチレングリコール、グリセリン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイド状分散液は生成しなかった。

【0048】また、誘電率3以下の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ1.89、2.284、2.379、2.27、2.02の n -ヘキサン、ベンゼン、トルエン、 p -キシレン、ドデカン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。なお、誘電率は温度によって変化する。したがって、本発明で取り扱う値は一般の便覧、ハンドブック等に記載されているように原則的に20~25℃の温度で測定された値で代表させた。

【0049】（実施例7）上記の第2の工程の分散液の調整において、さらにPTFEを25~70重量%添加して撥水处理した炭素粉末25gを添加した他は、全く実施例1と同様の工程とし、電池A'を作製した。

【0050】（比較例）従来の技術による固体高分子型燃料電池の製造方法の一例を示す。

【0051】まず、白金触媒を10~25重量%担持させた炭素微粉末を、PTFEを25~70重量%添加することによって撥水处理した炭素微粉末と混合した。

【0052】この触媒層用混合粉末を、フッ素樹脂を重量比で20~60%添加したカーボンペーパー上に散布し、340~380℃の温度と5~20kg/cm²の

圧力でホットプレスして電極を作成した。

【0053】この電極への固体高分子電解質の添加は、イソプロピルアルコール2ml当たりNafion溶液0.05～1.5gを混合した溶液をカーボンペーパー側からポンプによって吸引した状態で塗布し、乾燥する方法を用いた。このようにして作製した電極を実施例1と同様の方法で固体高分子膜と接合して電池Xを作製した。

【0054】以上の実施例及び比較例の電池A、B、C、D、E、F、A'及びXを用いて、図4に示した燃料電池の単セルを作成した。

【0055】図4において、58は固体高分子電解質膜を示す。上記の実施例及び比較例では固体高分子電解質膜58には米国デュポン社製の“Nafion117膜”を用いた。図中60及び61はそれぞれ負極及び正極を示す。固体高分子電解質の添加量は、両極とも見かけ電極面積当たり $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ としたが、 $0.1\sim 3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲では同等の特性が得られた。また、白金の添加量は、同じく電極面積当たりの重量で $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ とした。この単電池の負極側に、 90°C の温度で加湿した水素ガスを、また正極側には 80°C の温度で加湿した酸素ガスをそれぞれセルの入口から出口に向けて供給して放電試験を行った。

【0056】図5に、本発明の実施例1～5及び7のそれぞれの極性基の中で有効な炭素鎖をもつ有機溶媒を用いた代表例及び、比較例の製造方法による燃料電池の電圧-電流特性をそれぞれ示した。本発明の実施例の燃料電池A、B、C、D、E、A'は、電流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ において、それぞれ電池電圧 0.70V 、 0.69V 、 0.68V 、 0.67V 、 0.67V 、 0.77V を示した。

【0057】一方、従来法による比較例の燃料電池Xは、電流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ において、電池電圧 0.62V を示した。

【0058】上記各電池の分極試験の結果より、本発明の実施例1～5及び7のそれぞれの極性基の中で有効な炭素鎖をもつ有機溶媒を用いた電池は、いずれも従来の電池Xよりも高い特性を示すことがわかった。

【0059】図7に、本発明の実施例6及び7の誘電率が3～10の有機溶媒を用いた代表例、及び比較例の製造方法による燃料電池の電圧-電流特性をそれぞれ示す*40

*た。ただし、電池F以外の電池は実施例1～3及び7と同じ有機溶媒に該当し、同じ試験結果である。本発明の実施例による燃料電池A、B、C、F、A'は、電流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ において、それぞれ電池電圧 0.70V 、 0.69V 、 0.68V 、 0.67V 、 0.77V を示した。一方、従来法による比較例の燃料電池Xは、電流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ において、電池電圧 0.62V を示した。

【0060】各電池の分極試験の結果より、本発明の実施例6及び7の誘電率が3～10の有機溶媒を用いた電池は、いずれも比較例の電池Xよりも高い特性を示すことがわかった。また、上記誘電率の範囲のうち特に誘電率5～8の有機溶媒は効果が大きく、有機溶媒の安全性と経済性を考慮すると、酢酸ブチルが最適であると判断できる。

【0061】各電池の分極試験の結果より、本発明の実施例1～5及び7のそれぞれの極性基の中で有効な炭素鎖をもつ有機溶媒を用いた電池は、いずれも従来の方法よりも高い特性を示すことがわかった。

【0062】以上のように、本発明の製造方法による電極を用いて燃料電池を構成することによって、より高い放電性能を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となった。

【0063】また、電池A'はフッ素樹脂で撥水处理した炭素粉末を触媒層に添加したため反応ガスの供給能が向上し、電池電圧が上昇した。

【0064】図8に本発明の実施例1及び7の燃料電池の電流密度50、200、600、1000 mA/cm^2 におけるPTFEによって撥水处理した炭素粉末の添加率と電圧の関係を示した。活性化分極支配領域である50 mA/cm^2 における電圧は、撥水处理した炭素粉末の添加率が50重量%以上でやや低下するが出力にはほとんど影響しなかった。200 mA/cm^2 では撥水处理した炭素粉末の添加率が50重量%までは一定の電圧となり、60重量%では電圧は低下した。600および1000 mA/cm^2 では撥水处理炭素粉末の増加にともなって電圧が上昇したが、60重量%に至って電池電圧は著しく低下した。

【0065】

【表1】

撥水处理炭素微粉末の 添加率/重量%	0	10	20	30	40	50	60
触媒層厚み/ μm	8	22	25	32	45	51	65

【0066】表1に撥水处理した炭素微粉末の各添加率における触媒層の厚みを示した。撥水处理炭素微粉末の増加によって、触媒層の厚みが大きくなっていることがわかる。

【0067】低電流密度領域での電圧低下がほとんど見られないことから、撥水处理した炭素粉末を添加することによってPTFEによる白金触媒の被覆、すなわち反応面積の減少を抑制することが可能となった。さらに撥

水処理した炭素粉末の添加によって電極の厚みは増加するが、ガスチャネルが形成されることによって電極のガス透過能が向上し、 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度域での電圧が上昇するといえる。しかし、撥水処理した炭素粉末の添加率が60重量%以上ではPTFEによる白金触媒の被覆と電極厚みの増加とにより、ガスチャネル形成の効果を打ち消して特性が低下すると考えられる。したがって、フッ素樹脂を添加して撥水処理した炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末の炭素重量に対して10~50重量%添加したとき効果を示した。

【0068】なお、エステル類の有機溶媒の代表例としてn-酢酸ブチルを用いたが、分子内にエステル基を有しかつ炭素数1~7の炭素鎖を有する溶媒であればよく、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アリル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、メタクリル酸メチル、酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、酢酸2-エトキシエチルエチル、酢酸2-(2エトキシエトキシ)エチル等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0069】また、エーテル類の有機溶媒の代表例としてテトラヒドロフランを用いたが、分子内にエーテル基を有しかつ炭素数3~5の炭素鎖を有する溶媒であればジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0070】さらに、ケトン類の有機溶媒の代表例としてメチルアミルケトンを用いたが、分子内にケトン基を有しかつ炭素数4~8の炭素鎖を有する溶媒であればメチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシルケトン、ジプロピルケトン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0071】また、アミン類の有機溶媒の代表例としてn-ブチルアミンを用いたが、分子内にアミノ基を有しかつ炭素数1~5の炭素鎖を有する溶媒であればイソプロピルアミン、イソブチルアミン、ターシャールブチルアミン、イソペンチルアミン、ジエチルアミン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。また、カルボン酸類の有機溶媒の代表例としてn-酪酸を用いたが、分子内にカルボキシル基を有しかつ炭素数1~6の炭素鎖を有する溶媒であれば酢酸、プロピオン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0072】また、上記それぞれの有機溶媒の添加量

は、より微細なコロイド状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり、発明の効果を限定するものではない。

【0073】また、上記実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製の“5%NaFion溶液”を用いたが、プロトン交換基をもつ高分子電解質であれば、上記実施例に限定されるものではなく、分子構造の異なる高分子を用いても同様の効果が得られた。例えば、パーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いてもよい。

【0074】さらに、本実施例では燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、または酸化剤として空気を用いた燃料電池や直接にメタノールを燃料に用いた液体燃料電池に適用することも可能である。さらにまた、本発明の固体高分子電解質と電極との接合体を用いて、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機及び酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサーへの応用も効果がある。

【0075】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電極内部で固体高分子電解質と触媒の接触性ならびに分散状態が改善し、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素微粉末の空孔が形成するガスチャネルと、含水した固体高分子電解質が形成するプロトンチャネルと、炭素微粉末相互が接続して形成する電子チャネルの3つのチャネルが同じ触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大する。

【0076】したがって、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズかつ広範囲に行われ、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池および固体高分子電解質膜と電極との接合体を実現することが可能となる。

【0077】またフッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末を添加することにより触媒粒子を過剰に被覆することなくガスチャネルを形成し、高電流密度域での放電特性にすぐれた固体高分子型燃料電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 本発明の固体高分子電解質の溶液状態を示す図

(b) 本発明のコロイド状分散液の状態を示す図

(c) 本発明の固体高分子電解質の触媒担持炭素微粉末への吸着状態を示す図

(d) 本発明の橋かけ凝集状態を示す図

【図2】本発明の実施例における電極の断面を示す概略

図

【図3】本発明の別な実施例における電極の断面を示す概略図

【図4】本発明の実施例における固体高分子型燃料電池の単電池の模式断面図

【図5】燃料電池の電圧(V)－電流(I)特性を示す図

【図6】本発明の実施例における固体高分子型燃料電池の製造工程を示すブロック図

【図7】燃料電池の誘電率の影響による電圧(V)－電流(I)特性を示す図

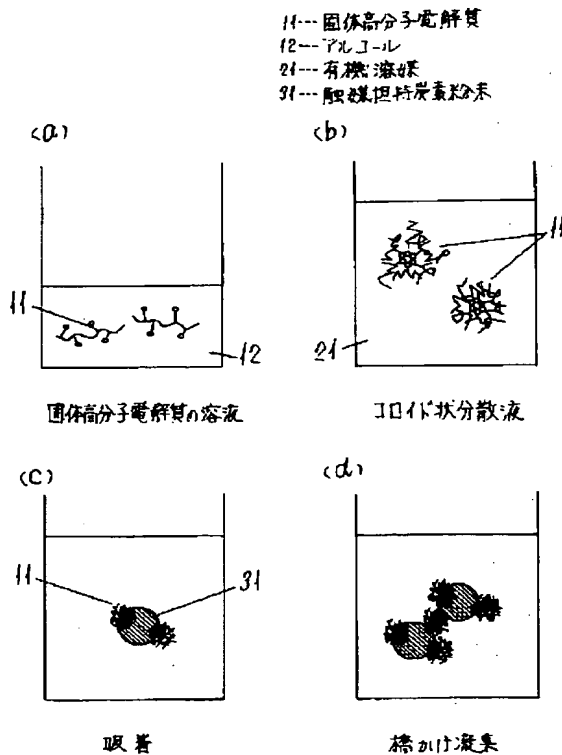
【図8】燃料電池の電圧－撥水处理炭素粉末の添加率との関係を示す図

【符号の説明】

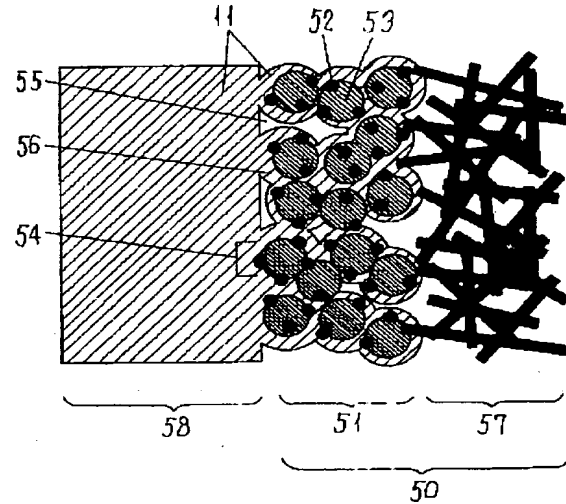
1 1 固体高分子電解質

1 2 アルコール
2 1 有機溶媒
3 1 触媒担持炭素微粉末
5 0 電極
5 1 触媒層
5 2 触媒微粒子
5 3 炭素微粉末
5 4 電子チャネル
5 5 ガスチャネル
5 6 プロトンチャネル
5 7 ガス拡散層
5 8 固体高分子電解質膜
5 9 フッ素樹脂
6 0 負極
6 1 正極

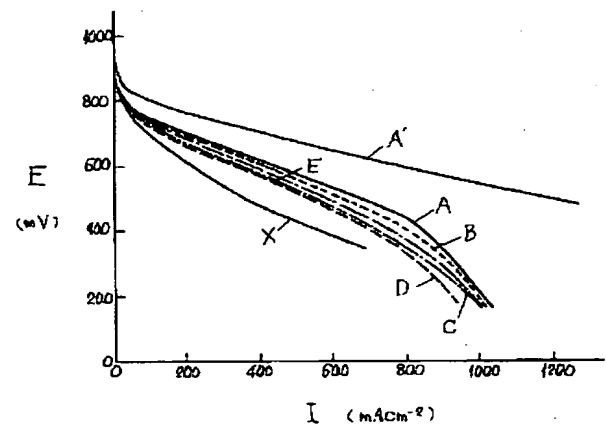
【図1】



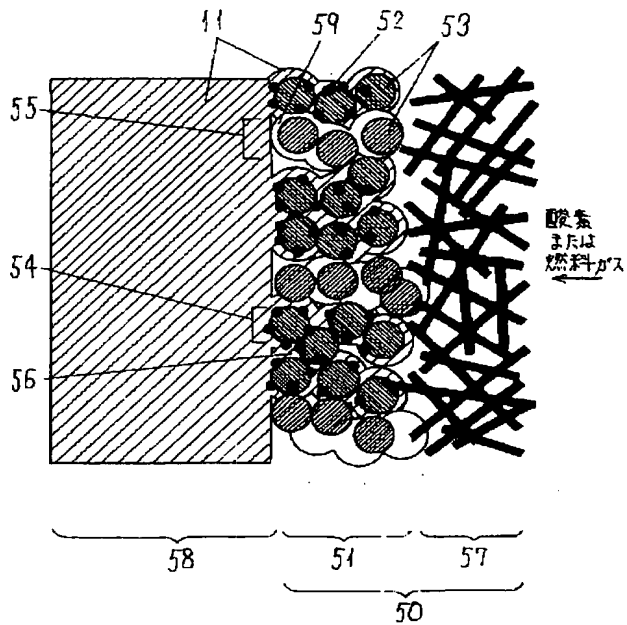
【図2】



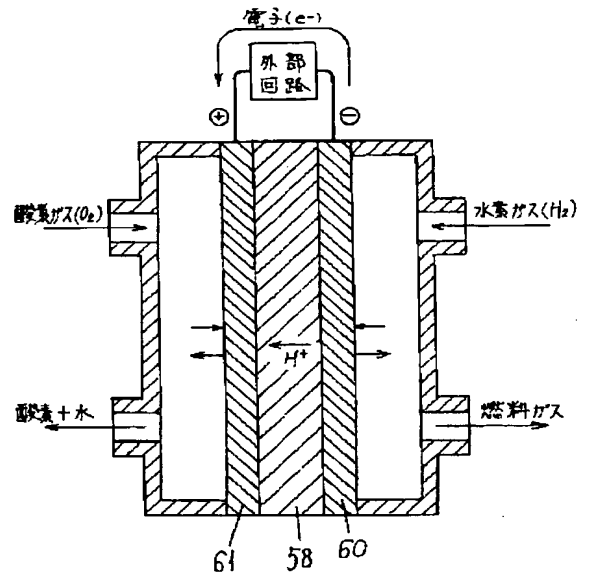
【図5】



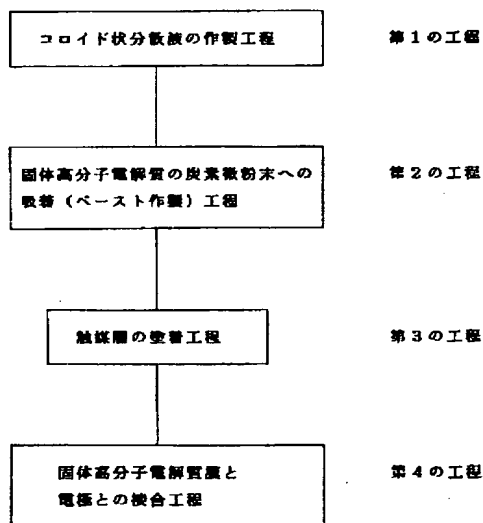
【図 3】



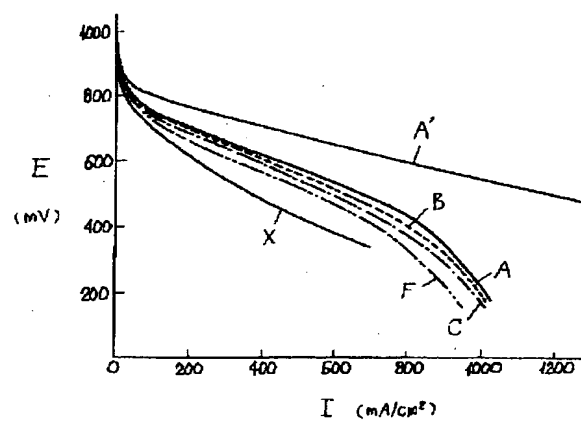
【図 4】



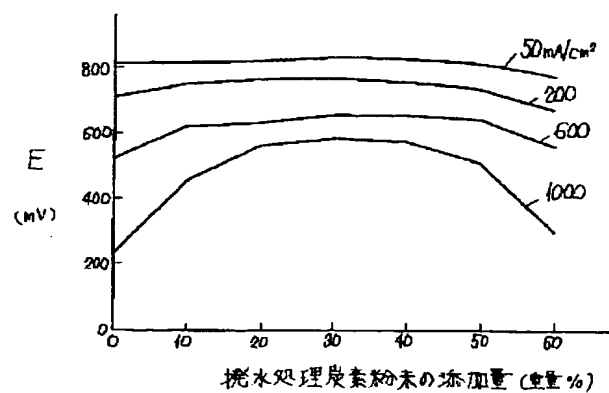
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72) 発明者 小川 昌彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内